

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08165318 A**

(43) Date of publication of application: **25.06.96**

(51) Int. Cl

**C08F290/06**

**C08F 2/22**

**// C08G 18/67**

(21) Application number: **06310996**

(22) Date of filing: **14.12.94**

(71) Applicant: **JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD**

(72) Inventor: **KUROSAWA TAKAHIKO  
KATO MINORU  
HIRAHARU AKIO**

**(54) PRODUCTION OF WATER-BASED POLYURETHANE RESIN**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain a water-based polyurethane resin excellent in emulsion stability, strengths, water resistance, etc., by polymerizing a specified urethane prepolymer and an ethylenically unsaturated monomer in the presence of a radical polymerization initiator.

**CONSTITUTION:** 30-90wt.% polyol compound (e.g. polyester polyol) of a number-average molecular weight of 500-5000, 1-50wt.% polyisocyanate compound (e.g. xylene diisocyanate), 0.1-20wt.% compound having an NCO-reactive group and an ionic group (e.g. hydroxybenzoic acid), an ethylenically unsaturated monomer having an NCO-reactive group (e.g.

2-hydroxyethyl acrylate) and 0-5wt.% organotin curing catalyst are subjected to a reaction. 100 pts.wt. obtained urethane prepolymer and 25-600 pts.wt. non-NCO-reactive ethylenically unsaturated monomer are subjected to water-based polymerization in the presence of a radical polymerization initiator.

**COPYRIGHT:** (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-165318

(43)公開日 平成8年(1996)6月25日

(51)Int.CI.

C08F290/06

2/22

// C08G 18/67

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

MRX

MBS

NFA

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全8頁)

(21)出願番号 特願平6-310996

(22)出願日 平成6年(1994)12月14日

(71)出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 黒澤 孝彦

東京都中央区築地二丁目11番24号 日

本合成ゴム株式会社内

(72)発明者 加藤 稔

東京都中央区築地二丁目11番24号 日

本合成ゴム株式会社内

(72)発明者 平春 晃男

東京都中央区築地二丁目11番24号 日

本合成ゴム株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54)【発明の名称】水系ポリウレタン樹脂の製造方法

(57)【要約】

【目的】エマルジョン安定性などの安定性に優れ、かつ伸び、機械的強度および耐水性などの樹脂物性に優れた自己架橋性の水系ポリウレタン樹脂を、溶剤の回収工程を含まずに製造することができる水系ポリウレタン樹脂の製造方法を提供する。

【構成】(a) 数平均分子量500～5000のポリオール化合物、(b) ポリイソシアネート化合物、(c) イソシアネート基と反応性の基およびイオン性基を有する化合物、(d) イソシアネート基と反応性の基を有するエチレン性不飽和单量体および(e) 有機スズ系硬化触媒をそれぞれ特定量で反応させて得られるウレタンプレポリマー[A-1]と、(f) イソシアネート基と非反応性のエチレン性不飽和单量体とを、ラジカル重合開始剤の存在下に、水媒体中で重合させている。また上記の成分(f)は、ウレタンプレポリマー調製時に用いてもよい。

1

## 【特許請求の範囲】

- 【請求項 1】 (a) 数平均分子量 500 ~ 5000 のポリオール化合物 : 30 ~ 90 重量%,  
 (b) ポリイソシアネート化合物 : 1 ~ 50 重量%,  
 (c) イソシアネート基と反応性の基およびイオン性基を有する化合物 : 0.1 ~ 20 重量%,  
 (d) イソシアネート基と反応性の基を有するエチレン性不飽和单量体 : 0.1 ~ 25 重量%, および  
 (e) 有機スズ系硬化触媒 : 0 ~ 5 重量% を反応させて得られるウレタンプレポリマー [A-1] : 100 重量部と、  
 (f) イソシアネート基と非反応性のエチレン性不飽和单量体 : 25 ~ 600 重量部とを、  
 ラジカル重合開始剤の存在下に、水媒体中で重合させることを特徴とする水系ポリウレタン樹脂の製造方法。

- 【請求項 2】 (a) 数平均分子量 500 ~ 5000 のポリオール化合物 : 30 ~ 90 重量%,  
 (b) ポリイソシアネート化合物 : 1 ~ 50 重量%,  
 (c) イソシアネート基と反応性の基およびイオン性基を有する化合物 : 0.1 ~ 20 重量%,  
 (d) イソシアネート基と反応性の基を有するエチレン性不飽和单量体 : 0.1 ~ 25 重量%,  
 (e) 有機スズ系硬化触媒 : 0 ~ 5 重量%, および

上記の (a) ~ (e) の合計 100 重量部に対して 25 ~ 600 重量部の量の  
 (f) イソシアネート基と非反応性のエチレン性不飽和单量体とを反応させて得られるウレタンプレポリマー [A-2] を、

ラジカル重合開始剤の存在下に、水媒体中で重合させることを特徴とする水系ポリウレタン樹脂の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は水系ポリウレタン樹脂の製造方法に関し、さらに詳しくはエマルジョン安定性などの安定性に優れ、伸び、機械的強度および耐水性などの樹脂物性に優れたポリウレタン樹脂を水媒体中で製造することができるような水系ポリウレタン樹脂の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来から、水系ポリウレタンエマルジョンの製造方法として種々の方法が知られている。たとえば 1) イオン性基と末端イソシアネート基とを有するウレタンプレポリマーを、水に分散させて、アミンなどと反応させることにより高分子量化させる方法、2) 高分子量のポリウレタン樹脂を有機溶剤中で合成し、乳化剤の存在下で水に分散させた後溶剤を回収する方法、3) 末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを重亜硫酸塩でブロックした後水に分散させる方法などが知られている。

【0003】 しかしながら上記のようなポリウレタンエマルジョンの製造方法 1) は、機械的強度などの樹脂物

10 2

性を充分に発現しうる高分子量のポリウレタンが得られにくいという問題点がある。また方法 2) は、溶剤の回収工程が必要であって生産性に劣るという問題点がある。方法 3) で得られるポリウレタンエマルジョンは、エマルジョン安定性に劣るという問題を有している。

【0004】 このような問題点を解決するものとして、たとえば特開昭 59-138210 号公報には、ポリオールと有機ジイソシアネートとの付加反応物または末端イソシアネート基を有するプレポリマーを、アミン系鎖伸長剤で架橋させたポリウレタンを水に分散し、これに重合性エチレン系不饱和化合物を加えて乳化重合させて水系ポリウレタンエマルジョンを製造する方法が提案されている。

【0005】 また特公昭 53-29358 号公報には、末端イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーとポリアルキレンポリアミンとを反応させて得られるポリウレタン尿素ポリアミンを、さらに遊離イソシアネート基を有するブロック化ポリイソシアネートと反応させた後、次いで残存アミノ基を両性化させた後得られたポリマーを水と混合することにより自己乳化性、自己架橋性のエマルジョンを得る方法が提案されている。

【0006】 上記のような方法によれば、溶剤の回収工程を含まずに高分子量のポリウレタンを製造することができるが、ポリウレタンエマルジョン製造時のウレタンポリマーの水分散性（乳化性）、および得られるポリウレタンエマルジョンのエマルジョン安定性については向上が望まれている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであり、エマルジョン安定性などの安定性に優れ、かつ伸び、機械的強度および耐水性などの樹脂物性に優れた水系ポリウレタン樹脂を、溶剤の回収工程を含まずに製造することができる水系ポリウレタン樹脂の製造方法を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明に係る水系ポリウレタン樹脂の製造方法では、(a) 数平均分子量 500 ~ 5000 のポリオール化合物 : 30 ~ 90 重量%, (b) ポリイソシアネート化合物 : 1 ~ 50 重量%, (c) イソシアネート基と反応性の基およびイオン性基を有する化合物 : 0.1 ~ 20 重量%, (d) イソシアネート基と反応性の基を有するエチレン性不飽和单量体 : 0.1 ~ 25 重量%, および (e) 有機スズ系硬化触媒 : 0 ~ 5 重量% を反応させて得られるウレタンプレポリマー [A-1] : 100 重量部と、(f) イソシアネート基と非反応性のエチレン性不飽和单量体 : 25 ~ 600 重量部とを、ラジカル重合開始剤の存在下に、水媒体中で重合させている。

【0009】 また本発明に係る水系ポリウレタン樹脂の

50

製造方法では、上記の成分(a)～(c)と、(a)～(c)の合計100重量部に対して25～600重量部の量の(f)イソシアネート基と非反応性のエチレン性不飽和单量体とを反応させて得られるウレタンプレポリマー[A-2]を、ラジカル重合開始剤の存在下に、水媒体中で重合させててもよい。

## 【0010】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る水系ポリウレタン樹脂の製造方法を具体的に説明する。本発明に係る水系ポリウレタン樹脂の製造方法では、(a)特定分子量のポリオール化合物と、(b)ポリイソシアネート化合物と、(c)イソシアネート基と反応性の基およびイオン性基を有する化合物と、(d)イソシアネート基と反応性の基を有するエチレン性不飽和单量体と、(e)有機スズ系硬化触媒とを反応させて得られるウレタンプレポリマー[A-1]と、(f)イソシアネート基と非反応性のエチレン性不飽和单量体とを、ラジカル重合開始剤の存在下に、水媒体中で重合させて水系ポリウレタン樹脂を製造している。

【0011】また本発明では、上記のような成分(a)～(e)と、成分(f)とを反応させて得られるウレタンプレポリマー[A-2]を、ラジカル重合開始剤の存在下に、水媒体中で重合させることにより水系ポリウレタン樹脂を製造することもできる。以下まず、本発明で用いられる各成分について説明する。

## 【0012】(a) ポリオール化合物

本発明で用いられるポリオール化合物（以下成分(a)ということもある）は、分子中に複数個好ましくは2～4の水酸基を有している。このようなポリオール化合物としては、具体的にたとえば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、グリセリン、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ヘキサントリオール、ベンタエリスリトール、ソルビトール、ネオペンチルグリコールなどの多価アルコール類、これら多価アルコール類と、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドとの付加重合により得られるポリエーテルポリオール、前記多価アルコール類と、マレイン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、酒石酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの多塩基酸類との縮合反応により得られるポリエステルポリオール、ε-カプロラクトン、γ-バレロラクトンなどのラクトン類の開環重合により得られるポリエステルポリオール、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシブチル、トリメチロールプロパンアクリル酸モノエステルなどの水酸基を含有する重合性モノマーを単独重合させるか、あるいはこれらと共に重合可能なモノマー、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、ステレン、アクリロニトリル、α-メチルスチレンなどを共重合させて得られるアクリルポリ

オール、ヒマシ油およびその誘導体、両末端にエポキシ基を有するエポキシ樹脂と、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなどとを反応させて得られるエポキシポリオールなどが挙げられる。

【0013】これらは、2種以上組み合わせて用いることもできる。これらのうち、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールなどが好ましく用いられる。

【0014】本発明では、ウレタンプレポリマー[A-1]あるいはウレタンプレポリマー[A-2]を調製するに際して、予め上記のようなポリオール化合物(a)と、ポリイソシアネート化合物とを反応させて、末端に水酸基を有するポリオールプレポリマーを形成してから用いることもできる。このポリイソシアネート化合物としては、後述するポリイソシアネート化合物(b)と同様のものを用いることができる。

【0015】本発明では、数平均分子量500～5000好ましくは1000～4000のポリオール化合物(a)が用いられる。このような分子量を有するポリオール化合物(a)を用いてウレタンプレポリマーを調製すると、分散性（乳化性）に優れたウレタンプレポリマーを得ることができ、このようなウレタンプレポリマーからは伸びのよいポリウレタン樹脂を得ることができる。なおこの分子量が500未満の場合には、硬すぎるポリウレタン樹脂が得られることがあり、一方5000を超える場合には、粘度が高すぎて水媒体に分散困難なウレタンプレポリマーが得られることがある。

## 【0016】(b) ポリイソシアネート化合物

本発明で用いられるポリイソシアネート化合物（以下成分(b)ということもある）は、分子中に複数個好ましくは2～3のイソシアネート基を有している。このようなポリイソシアネート化合物としては、たとえば脂肪族ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネートおよびその誘導体などを挙げることができ、具体的には、キシリレンジイソシアネート、ポリフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートなどのジイソシアネートおよびこれらの重合物を挙げることができる。さらにポリイソシアネート化合物として、たとえば上記の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物と、アロファネート結合、イソシアヌレート結合、カルボジイミド結合などを有する化合物との縮合物を挙げることもできる。

【0017】上記のようなポリイソシアネート化合物(b)は、2種以上組み合わせて用いることもできる。これらのうち、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソ

シアネートなどが好ましく用いられる。

【 0 0 1 8 】 本発明では、ウレタンプレポリマー[A-1]あるいはウレタンプレポリマー[A-2]を調製するに際して、予め上記のようなポリイソシアネート化合物(b)と、ポリオール化合物(a)とを反応させて、分子中に複数のイソシアネート基を有するポリイソシアネートプレポリマーを形成してから用いることができる。

【 0 0 1 9 】 このようなポリイソシアネートプレポリマーは、たとえばポリイソシアネート化合物(b)と、ポリオール化合物(a)とを、たとえば20～90℃で1～6時間反応させることによって調製することができる。

#### 【 0 0 2 0 】 (c) イソシアネート基と反応性の基およびイオン性基を有する化合物

本発明において、ウレタンプレポリマーを調製する際に用いられる化合物(c)(以下成分(c)ということもある)は、イソシアネート基と反応性の基と、イオン性基とを、それぞれ1個以上ずつ有している。

【 0 0 2 1 】 このイソシアネート基と反応性の基(ただしカルボキシル基を除く)としては、たとえば水酸基、第一級アミノ基、第二級アミノ基、メルカプト基などが挙げられる。なおこのイソシアネート基と反応性の基として通常カルボキシル基も例示されるが、本発明では、イソシアネート基と反応性の基は、このカルボキシル基を含まないものとする。またイオン性基としては、たとえばカルボキシル基、スルホ基などを挙げることができ、さらにたとえば第三級アミノ基のように酸と接触することによりイオン性となりうる基を挙げることもできる。

【 0 0 2 2 】 このような化合物(c)としては、具体的にたとえば、ヒドロキシ酢酸、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシ酪酸などの脂肪族モノヒドロキシカルボン酸、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシエチル安息香酸、ヒドロキシケイ皮酸などの芳香族モノヒドロキシカルボン酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酢酸などのジヒドロキシカルボン酸、マロン酸、アジピン酸、フタル酸などの二塩基酸と、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ブロバンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのジオールとのモノエステル、ヒドロキシベンゼンスルホン酸などのヒドロキシスルホン酸、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、メルカプト安息香酸などのメルカプトカルボン酸、3N-メルカプトエタノスルホン酸などのメルカプトスルホン酸、アミノアジピン酸、アミノ安息香酸などのアミノカルボン酸、アミノベンゼンスルホン酸などのアミノスルホン酸などを挙げることができる。

【 0 0 2 3 】 これらは2種以上組み合わせて用いることができる。これらのうち、ジメチロールプロピオン酸が好ましく用いられる。

#### 【 0 0 2 4 】 (d) イソシアネート基と反応性の基を有す

#### るエチレン性不飽和單量体

本発明で用いられるエチレン性不飽和單量体(d)(以下成分(d)ということもある)は、イソシアネート基と反応性の基を1個以上有している。イソシアネート基と反応性の基としては、具体的に成分(c)で示したような基たとえば水酸基、第一級アミノ基、第二級アミノ基、メルカプト基さらにはアミド基などが挙げられる。

【 0 0 2 5 】 このようなエチレン性不飽和單量体(d)としては、具体的にたとえば、アリルアルコール、3-ブテン-1-オール、4-または3-ベンテン-1-オール、5-または4-ヘキセン-1-オール、6-または5-ヘプテン-1-オール、7-または6-オクテン-1-オール、8-または7-ノネン-1-オール、2-メチルアリルアルコール、3-メチル-3-ブテン-1-オール、4-メチル-4-ベンテン-1-オール、5-メチル-5-ヘキセン-1-オール、6-メチル-ヘプテン-1-オール、7-メチル-7-オクテン-1-オール、8-メチル-8-ノネン-1-オールなどの脂肪族不飽和アルコール、ヒドロキシスチレン、ヒドロキシエチルスチレン、ヒドロキシプロピルスチレンなどのヒドロキシアルキルスチレン、ビニル安息香酸とジオールとのモノエステル、2-ヒドロキシエチルアクリレート(アクリル酸2-ヒドロキシエチル)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(メタクリル酸2-ヒドロキシエチル)、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのヒドロキシ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールモノメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールモノアクリレート、1,6-ヘキサンジオールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレートなどの(メタ)アクリル酸とジオールとのモノエステル、アクリルアミド、3-アクリルアミド-N,N-ジメチルプロピルアミン、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミドなどのアクリルアミド誘導体、メタクリルアミド、3-メタクリルアミド-N,N-ジメチルプロピルアミンなどのメタクリルアミド誘導体、メルカプトスチレン、アミノスチレンなどを挙げることができる。

【 0 0 2 6 】 これらは2種以上組み合わせて用いることができる。これらのうち、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルなどが好ましく用いられる。

#### 【 0 0 2 7 】 (e) 有機スズ系硬化触媒

本発明で用いられる有機スズ系硬化触媒(以下成分(c)ということもある)としては、具体的にたとえば、酢酸第一スズ、オクタン酸第一スズ、ラウリン酸第一スズ、オレイン酸第一スズなどのカルボン酸第一スズ、ジブチルスズアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズジ-2-エチル-ヘキソエ

ート、ジラウリルスズジアセテート、ジオクチルスズジアセテートなどのカルボン酸のジアルキルスズ塩、水酸化トリメチルスズ、水酸化トリブチルスズ、水酸化トリオクチルスズなどの水酸化トリアルキルスズ、酸化ジブチルスズ、酸化ジオクチルスズ、酸化ジラウリルスズなどの酸化ジアルキルスズ、二塩化ジブチルスズ、二塩化ジオクチルスズなどの塩化ジアルキルスズなどを挙げることができる。

【0028】これらは2種以上組み合わせて用いることもできる。これらのうち、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズアセテート、ジブチルスズマレエートなどが好ましく用いられる。

【0029】(I) イソシアネート基と非反応性のエチレン性不饱和单量体

本発明で用いられるイソシアネート基と非反応性のエチレン性不饱和单量体（以下成分(I)といふことがある）は、イソシアネート基と反応性の基を有さないエチレン性不饱和单量体である。

【0030】このようなエチレン性不饱和单量体(I)としては、具体的にたとえば、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどのアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシルなどのメタクリル酸エステル、スチレン、メチルスチレン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリロニトリルなどを挙げができる。

【0031】これらは2種以上組み合わせて用いることもできる。これらのうち、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、スチレン、アクリロニトリルなどが好ましく用いられる。

【0032】ウレタンプレポリマーの調製

本発明では、水系ポリウレタン樹脂を製造するに際して、まず上記のような成分(a)～(e)を反応させてウレタンプレポリマー[A-1]を調製するか、あるいは成分(a)～(I)を反応させてウレタンプレポリマー[A-2]を調製している。

【0033】このウレタンプレポリマー[A-1]または[A-2]は、成分(a)～(e)または成分(a)～(I)をたとえば20～90℃で1～8時間反応させることによって調製することができる。

【0034】上記の反応は、各成分を反応系に一括添加して行うことができ、あるいは各成分を反応系に数段階に分けて添加したり、反応系に添加する前に予め一部の成分を混合または反応させたり、反応条件を変えるなどにより数段階に分けて行うこともできる。

【0035】ウレタンプレポリマー[A-1]を調製するに際しては、成分(a)～(c)の合計を100重量%とする

とき、ポリオール化合物(a)は、30～90重量%好ましくは40～80重量%の量で、ポリイソシアネート化合物(b)は、1～50重量%好ましくは5～40重量%の量で、イソシアネート基と反応性の基およびイオン性基を有する化合物(c)は、0.1～20重量%好ましくは1～10重量%の量で、イソシアネート基と反応性の基を有するエチレン性不饱和单量体(d)は、0.1～25重量%好ましくは1～20重量%の量で、有機スズ系硬化触媒(e)は、0～5重量%好ましくは0.01～1重量%の量で用いられる。

【0036】上記の各成分を上記のような量で用いてウレタンプレポリマーを調製すると、適切な粘度を有し分散性（乳化性）に優れたウレタンプレポリマーが得られ、このようなウレタンプレポリマーからは伸び、機械的強度、耐水性などの樹脂特性に優れたポリウレタンを得ることができる。なお各成分が上記のような量で用いられない場合には、このような特性のウレタンプレポリマーおよびポリウレタンは得られにくい。

【0037】たとえばポリオール化合物(a)の使用量が30重量%未満であると、硬すぎるポリウレタンが得られることがあります。一方90重量%を超えると、粘度が高すぎて分散困難なウレタンプレポリマーが得られることがあります。

【0038】またポリイソシアネート化合物(b)の量が1重量%未満であると、粘度が高すぎて分散困難なウレタンプレポリマーが得られることがあります。一方50重量%を超えると、硬すぎるポリウレタンが得られることがあります。

【0039】化合物(c)の量が0.1重量%未満であると、水媒体中での分散安定性に劣るポリウレタンが得られることがあります。一方20重量%を超えると、耐水性に劣るポリウレタンが得られることがあります。

【0040】エチレン性不饱和单量体(d)の量が、上記範囲以外であると、伸び、強度、耐水性などの樹脂物性が不充分なポリウレタンが得られることがあります。また有機スズ系硬化触媒(e)の量が5重量%を超えると、ウレタンプレポリマーの安定性が低下することがある。

【0041】またウレタンプレポリマー[A-2]を合成するに際しては、成分(a)～(e)を上記のような量で用いるとともに、(a)～(c)の合計を100重量部に対して、(I)イソシアネート基と非反応性のエチレン性不饱和单量体を、25～600重量部好ましくは30～400重量部の量で用いる。このような量の成分(a)～(c)とエチレン性不饱和单量体(I)とから調製されるウレタンプレポリマー[A-2]は、後述するように次いで水媒体中で行なわれる重合を適切な粘度で行なうことができ、伸び、機械的強度および耐水性などの樹脂特性に優れたポリウレタンを得ることができる。

【0042】水系ポリウレタン樹脂の製造

本発明では、上記のようにして得られたウレタンプレポ

リマーを、次いでラジカル重合開始剤の存在下に、水媒体中で重合させる。

【0043】ラジカル重合開始剤としては、たとえば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、過酸化ベンゾイル、*t*-ブチルハイドロバーオキサイド、クメンハイドロバーオキサイド、*p*-メタンハイドロバーオキサイド、*t*-ブチルペロキシ-2-エチルヘキサナートなどが用いられる。また、硫酸第一鉄、重亜硫酸ナトリウム、ビロ亜硫酸などの還元剤と組み合わせて用いることもできる。

【0044】この重合の際に、ウレタンプレポリマー[A-1]が用いられる場合には、イソシアネート基と非反応性のエチレン性不飽和単量体(f)を、ウレタンプレポリマー[A-1]100重量部に対して、25~600重量部好ましくは30~400重量部の量で用いる。

【0045】ウレタンプレポリマー[A-1]とエチレン性不飽和単量体(f)とをこのような量で用いると、水媒体中で行なわれる重合を適切な粘度で行なうことができ、伸び、機械的強度および耐水性などの樹脂特性に優れたポリウレタンを得ることができる。なおこのエチレン性不飽和単量体(f)の量が25重量部未満の場合には、相対的にウレタンプレポリマー溶液の粘度が高くなつて分散が困難となり、一方600重量部を超える場合には、伸び、機械的強度および耐水性などの樹脂物性を充分に発現しうるポリウレタンが得られないことがある。

【0046】ウレタンプレポリマー[A-1]とエチレン性不飽和単量体(f)とを、水媒体中でラジカル重合開始剤の存在下に重合させる方法としては、たとえば(1)ウレタンプレポリマー[A-1]と、エチレン性不飽和単量体(f)とを、それぞれ水媒体中に分散させ、次いでラジカル重合開始剤の存在下に重合させる方法、(2)エチレン性不飽和単量体(f)中に、ウレタンプレポリマー[A-1]を溶解または分散させ、得られた溶解物または分散物を水媒体中に分散させ、ラジカル重合開始剤の存在下に重合させる方法などが挙げられる。

【0047】これらのうちでは、方法(2)が好ましい。またウレタンプレポリマー[A-2]を、ラジカル重合開始剤の存在下に水媒体中で重合させるに際しては、エチレン性不飽和単量体(f)を、さらに重合系に添加することもできる。このように重合時にエチレン性不飽和単量体(f)を添加する場合には、ウレタンプレポリマー[A-2]調製時に用いられたエチレン性不飽和単量体(f)の量と、重合時に添加されるエチレン性不飽和単量体(f)の量との総量が、成分(a)~(c)の合計100重量部に対して25~600重量部以内となるような量で用いることが好ましい。

【0048】本発明では、上記のようにウレタンプレポリマー[A-1]とエチレン性不飽和単量体(f)とを、ラジカル重合開始剤の存在下に水媒体中で重合させるか、あるいはウレタンプレポリマー[A-2]を、ラジカル重合開

始剤の存在下に水媒体中で重合させることによって水系ポリウレタン樹脂を製造しているが、これらのうちでもウレタンプレポリマー[A-2]を用いて水系ポリウレタン樹脂を製造することが好ましい。このようにウレタンプレポリマー[A-2]を重合させると、特に樹脂特性に優れた水系ポリウレタン樹脂を製造することができる。

【0049】本発明では、上記のような重合は、10~150℃で行なわれることが望ましい。本発明では、水系ポリウレタン樹脂を製造する重合反応は、水媒体中で行なわれるが、この際水媒体に界面活性剤、連鎖移動剤などを添加することもできる。たとえば重合反応時に、各成分を、予め界面活性剤で乳化分散状態にした後、水媒体に添加すると、樹脂特性に優れたポリウレタンを得ることができる。

【0050】このような本発明で用いられる界面活性剤、連鎖移動剤としては、従来乳化重合の際に用いられる界面活性剤(たとえばドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなど)、連鎖移動剤を広く用いることができる。

【0051】また本発明では、上記のような重合反応系に中和剤を添加することもできる。このような中和剤としては、たとえばトリエチルアミン、トリエタノールアミンなどの公知の中和剤を広く用いることができる。なおこの中和剤は、ウレタンプレポリマーを調製する際に予め添加することもできる。

【0052】上記の水媒体中における重合工程では、ウレタンプレポリマーの生長反応、ウレタンプレポリマーとエチレン性不飽和単量体(f)との反応、エチレン性不飽和単量体(f)の重合反応などが進行する。

【0053】本発明では、ポリウレタン樹脂の分子量は、10,000~5,000,000好ましくは50,000~2,000,000であることが望ましい。上記のようにして得られる水系ポリウレタン樹脂の形態としては、ポリウレタン樹脂が水媒体に溶解している形態、あるいはポリウレタン樹脂が粒子状で水媒体中に分散している分散体(エマルジョン)の形態などがある。これらのうち、分散体が好ましく、このポリウレタン樹脂分散体の平均粒子径は500~7000オングストローム好ましくは500~5000オングストロームであることが望ましい。またこのポリウレタン樹脂分散体は、固形分重量が10~60重量%好ましくは25~50重量%であることが望ましい。

【0054】上記のような本発明に係る水系ポリウレタン樹脂の製造方法によって得られる水系ポリウレタン樹脂は、自然乾燥あるいは加熱乾燥することによりフィルムなどを形成することができる。

【0055】

【発明の効果】上記のような本発明に係る水系ポリウレタン樹脂の製造方法によれば、エマルジョン安定性などの安定性に優れ、かつ伸び、機械的強度および耐水性な

どの樹脂物性に優れた水系ポリウレタン樹脂を、溶剤の回収工程を含まざりに製造することができる。

【0056】本発明で得られる水系ポリウレタン樹脂は、エマルジョンなどの分散状態で、あるいは水媒体からポリウレタン樹脂を取り出し固体状態で使用することができる。このような水系ポリウレタン樹脂は、たとえばコーティング材、インキ、接着剤、不織布バイオインダー、樹脂改質剤などの広範な用途に利用できる。

【0057】

【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0058】

【実施例1】攪拌装置と温度計とを備えたフラスコに、(a) 数平均分子量2000のポリエステルポリオール((株)クラレ製「クラボールP-2010」)78.8重量部と、(b)ヘキサメチレンジイソシアネート(住友バイエルウレタン(株)製「デスマジュールH-s」)13.3重量部と、(c)ジブチルスズジラウレート0.2重量部と、(d)アクリル酸ブチル10.8重量部と、メタクリル酸メチル14.2重量部とを入れ、空素気流下、60℃で2時間反応させた。

【0059】次いで、(c)ジメチロールプロピオン酸2.6重量部と、(d)メタクリル酸2-ヒドロキシエチル5.1重量部とを添加し、空素気流下、60℃で3時間反応させて、ウレタンプレポリマー溶液を得た。

【0060】得られたウレタンプレポリマー溶液に、トリエタノールアミン2.0重量部と、水300重量部とを添加し、攪拌により乳化させた後、過硫酸カリウム0.4重量部を添加し、75℃で3時間反応させた後、80℃で2時間反応させることにより、目的とするポリウレタン樹脂の分散体を得た。この分散体の固形分濃度は約30重量%であり、平均粒子径は2000オングストロームであった。結果を表1に示す。

【0061】

【実施例2】攪拌装置と温度計とを備えたフラスコに、(a)数平均分子量1000のポリエステルポリオール((株)クラレ製「クラボールP-1000」)58.0重量部と、(b)ヘキサメチレンジイソシアネート(住友バイエルウレタン(株)製「デスマジュールH-s」)29.4重量部と、(c)ジブチルスズジラウレート0.2重量部と、(d)メタクリル酸メチル228重量部とを入れ、空素気流下で60℃、2時間反応させた。

【0062】次いで、(c)ジメチロールプロピオン酸3.9重量部と、トリエチルアミン2.9重量部と、(d)メタクリル酸2-ヒドロキシエチル8.5重量部とを添加し、空素気流下、60℃で3時間反応させて、ウレタンプレポリマー溶液を得た。

【0063】得られたウレタンプレポリマーに、(d)アクリル酸ブチル172重量部と、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム10.0重量部と、水1100重量部

とを添加し、攪拌により乳化させた後、1-ブチルベロキシ2-エチルヘキサナート(日本油脂(株)製「バーブチルO」)8.0重量部を添加し、75℃で3時間反応させた後、80℃で2時間反応させることにより、目的とするポリウレタン樹脂の分散体を得た。この分散体の固形分濃度は約30重量%であり、平均粒子径は1500オングストロームであった。結果を表1に示す。

【0064】

【実施例3】攪拌装置と温度計とを備えたフラスコに、(a)数平均分子量500のポリエステルポリオール((株)クラレ製「クラボールP-510」)59.4重量部と、(b)ヘキサメチレンジイソシアネート(住友バイエルウレタン(株)製「デスマジュールH-s」)30.0重量部と、(c)ジメチロールプロピオン酸5.3重量部と、(d)メタクリル酸2-ヒドロキシエチル5.1重量部と、(e)ジブチルスズジラウレート0.2重量部とを入れ、空素気流下、60℃で3時間反応させ、ウレタンプレポリマー溶液を得た。

【0065】次いで、得られたウレタンプレポリマー溶液に、(f)アクリル酸ブチル172重量部と、メタクリル酸メチル228重量部と、トリエチルアミン4.0重量部とを添加し、攪拌により均一に混合した後、水1200重量部と、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム4.0重量部を添加し、攪拌により乳化させた後、過硫酸カリウム1.6重量部を添加し、75℃で3時間反応させた後、80℃で2時間反応させることにより、目的とするポリエチレン樹脂の分散体を得た。この分散体の固形分濃度は約30重量%であり、平均粒子径は2500オングストロームであった。結果を表1に示す。

【0066】

【比較例1】攪拌装置と温度計とを備えたフラスコに、アクリル酸ブチル43重量部と、メタクリル酸メチル56重量部と、アクリル酸1重量部と、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1重量部と、水230重量部とを入れ、攪拌により乳化させた後、過硫酸カリウム0.4重量部を添加し、75℃で3時間反応させた後、80℃で2時間反応させ、固形分約30重量%のエマルジョンを得た。結果を表1に示す。

【0067】

【比較例2】実施例2において、ジメチロールプロピオン酸とトリエチルアミンとを用いなかった以外は、実施例2と同様にしてポリウレタン分散体を製造した。結果を表1に示す。

【0068】

【比較例3】実施例1において、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルを用いなかった以外は、実施例1と同様にしてポリウレタン分散体を製造した。結果を表1に示す。

50 【0069】

【比較例 4】実施例 1において、アクリル酸ブチルとメタクリル酸メチルとを用いなかった以外は、実施例 1と同様にしてポリウレタン水分散体を製造した。結果を表 1に示す。

【0070】表 1において、ポリウレタン樹脂の特性は下記のように測定した。

(i) 乳化性

ウレタンプレポリマー溶液に水を添加し、攪拌した時の乳化性を目視により判定した。

○：乳化が容易

△：乳化がやや困難

×：乳化が困難

【0071】(ii)エマルジョン安定性

ポリウレタン樹脂水分散体を50℃で7日間放置した後、状態変化を目視により判定した。

○：変化なし

△：皮膜形成

×：ゲル化または分離

【0072】(iii)樹脂物性

ポリウレタン樹脂を平滑なガラス板上に流延して風乾することにより得られたフィルムをダンベル状に打ち抜き、このフィルムについて500mm/minの引張り速度で引張り試験を行って、引張り強度、破断伸び、ヤング率を測定した。

【0073】

【表 1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
乳化性	○	○	○	○	△	○	×
エマルジョン安定性	○	○	○	○	×	○	-
樹脂物性	引張り強度 (MPa)	1.1	1.3	1.2	1.2	-	7.0
	破断伸び (%)	490	300	250	200	-	210
	ヤング率 (MPa)	100	70	70	190	-	150